

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1/1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083096

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/09

(21)Application number : 08-236459

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 06.09.1996

(72)Inventor :
NOMURA MINORU
ITO TAKAYUKI
OMINATO HIROYUKI
SAKURAI HIROKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic toner attaining rapidly the saturation quantity of electric charges at the time of kick-off of electrostatic charge, having a very high uniformity in the distribution of the quantity of electric charge and giving a fog-free high quality image by adding a specified amt. of electrically conductive fine particles and a specified amt. of fine silica particles to the surfaces of spherical colored resin particles contg. a colorant in a bonding resin.

SOLUTION: A soln. contg. a colorant and a bonding resin in an org. solvent is mixed with an aq. medium under stirring, the org. solvent is removed and particles dispersed in the aq. medium are separated as dry powder. Electrically conductive fine particles and fine silica particles are then added to the surfaces of the resultant spherical colored resin particles contg. the colorant in the bonding resin. It is especially preferable that 0.05-3wt.% hydrophobic electrically conductive fine particles having 5-500nm average diameter of primary particles and 0.05-3wt.% fine silica particles are added to the resin particles. The objective electrophotographic toner giving a satisfactory image is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

04.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-83096

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08		G 0 3 G	9/08
	9/09			3 7 4
				3 6 1
				3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-236459

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月6日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 野村 実

埼玉県北足立郡伊奈町栄5-207-14

(72) 発明者 伊東 孝之

東京都大田区東糞谷3-3-6-102

(72) 発明者 大湊 弘之

東京都練馬区石神井町2-6-3

(72) 発明者 桜井 宏子

千葉県千葉市稲毛区小仲台6-3-17-203

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 もともと不定形のトナーよりも基本帯電特性の点で劣った性能の球形のトナーの改良を行い、帯電立ち上がり時に速やかに飽和帯電量に達し、またその帯電量分布の均一性が極めて高く、且つ良好な環境安定性を有する電子写真トナーを得る。

【解決手段】 着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子の表面に、導電性微粒子およびシリカ微粒子が、球形着色樹脂粒子に対しそれぞれ0.05~3重量%添加された電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子の表面に、導電性微粒子およびシリカ微粒子が、球形着色樹脂粒子に対しそれぞれ 0.05～3 重量 % 添加された電子写真用トナー。

【請求項 2】導電性微粒子が、疎水性の表面処理を施されたものである請求項 1 記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】導電性微粒子およびシリカ微粒子が、いずれも、疎水性の表面処理を施されたものである請求項 1 記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子が、着色剤及び非水溶性の結着用樹脂を必須成分とする有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色樹脂粒子を形成後、有機溶媒を除去し、水性媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で作られたものである請求項 1、2 あるいは 3 記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子の結着用樹脂が、中和により自己水分散性となりうる樹脂を中和したものである請求項 4 記載の電子写真用トナー。

【請求項 6】着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子が、着色剤を分散させた重合性モノマーを液媒体中で重合させて球形粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で作られるものである請求項 1、2 あるいは 3 記載の電子写真用トナー。

【請求項 7】着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子の表面に、帯電制御剤が固着されたものである請求項 1、2、3、4、5 あるいは 6 記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真方式を利用した複写機、プリンター、ファックス等に用いられる帯電性に優れ、良好な画像の得られる球形トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真用乾式トナーの製法としては、乾式法としては粉碎法が、また湿式法としては重合法や特開平 5-66600 号公報などに記載の所謂転相乳化法などがある。

【0003】粉碎法では不定形のトナーが得られるが、湿式法では条件によって不定形あるいは球形のトナーが得られる。球形トナーと不定形トナーでは、その形状や表面状態の差異から、結着用樹脂や着色剤が同一であっても、帯電挙動等のトナーの基本特性がかなり異なる。

【0004】また湿式法で作られる着色剤が結着用樹脂に内包された球形トナーは、残存する微量の分散剤や乳化剤の吸湿性のために、あるいは分散剤や乳化剤を使用

しない場合でも粒子表面に吸湿性の極性基が存在するために、どうしても環境安定性（温度・湿度が変化した時の帯電量の安定性の程度）が十分ではなく、着色剤が結着用樹脂に内包された球形トナーを複写機やプリンターに用いて良好な画像を得るためには、永年実用に供されている粉碎法による不定形トナーに比べて種々困難性があった。

【0005】即ち、着色剤が結着用樹脂に内包された球形トナーを、鉄粉やフエライト、マグネタイトなどのキャリアーとの摩擦帯電による二成分現像剤として、あるいは現像スリーブとブレードとの間隙に於ける摩擦帯電による一成分現像剤として使用するいずれの場合でも、帯電の立ち上がりが遅く（飽和帯電量に達する時間が長く）、また立ち上がり時の帯電量分布の均一性が不十分で、結果として複写機やプリンターに使用した場合にカブリの発生が避けられなかった。加えて、環境安定性が不十分で、特に高湿度時の帯電量低下が大きく、改善が必要であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的とするところは、帯電立ち上がり時に速やかに飽和帯電量に達し、またその帯電量分布の均一性が極めて高く、且つ良好な環境安定性を有する着色剤が結着用樹脂に内包された球形トナーの組成を見だし、この球形トナーが二成分現像剤あるいは一成分現像剤のいずれとして使用される場合においても、カブリの発生のない高品質の画像が得られるようにするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記実状に鑑みて、もともと不定形のトナーよりも基本帯電特性の点で劣った性能の球形のトナーの改良について検討を行ったところ、例えば不定形のトナーに導電性微粒子及びシリカ微粒子を添加した場合の、上記評価項目における改良の程度（向上率）に比べて、球形のトナーに導電性微粒子及びシリカ微粒子を添加した場合の、上記評価項目における改良の程度が、予想以上に著しく大きいことを見出した。

【0008】本発明者らが鋭意検討した結果、着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子に、導電性微粒子およびシリカ微粒子、特に好ましくは疎水性を有する、導電性微粒子およびシリカ微粒子を外添した球形トナーが、前述の課題を解決できることを見だし本発明を完成するに至った。

【0009】先ず、本発明が対象とする、着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子、について述べる。これは、例えば転相乳化法や重合法などの湿式法で作られる、形状がワーデルの実用球形度（粒子の投影面積に等しい面積を持つ円の直径と粒子の投影像に外接する最小円の直径との比）で 0.90～1.00 なる球形で、平均粒子径が 4～15 μm 程度であって、該粒子表

面に着色剤の露出が見られない着色樹脂粒子である。

【0010】粒子表面に着色剤が露出していないことは、例えば粒子の断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察することにより容易に判定できる。本発明で使用した球形着色樹脂粒子を樹脂包埋し、ミクロトームで切断した断面をTEMで観察すると、着色剤は粒子に内包されてほぼ均一に分散していることが明瞭に分かる。

【0011】本発明が対象としている球形着色樹脂粒子は、必要に応じてワックスや帯電制御剤等を内包させたものでもよく、この場合も粒子の断面をTEM観察することにより、ワックスや帯電制御剤等が表面に露出していないことが確認できる。

【0012】一方、粉碎法では、結着用樹脂に着色剤、また必要に応じて帯電制御剤やワックス等を均一に分散させた後、粉碎して不定形の原体粒子を得、通常これに無機や有機の微粒子等を外添してトナーとしているが、原体粒子表面は勿論、トナー粒子表面には、着色剤や帯電制御剤、ワックスなどの一部が明瞭に露出している。

【0013】このトナー粒子表面に露出している着色剤や帯電制御剤、ワックスなどは摩擦帯電性などトナーとしての基本特性に大きく影響を及ぼすため、着色剤等が内包された本発明の対象とするトナーとは、原料の結着用樹脂や着色剤等が同一であっても、帯電挙動がかなり異なるわけである。

【0014】更に、本発明の対象とするトナーは、前述のように球形であるために、例えばキャリア等との摩擦帯電にしても点接触的に行われ、粉碎法等による不定形トナーの摩擦帯電が主として面接触的に行われることに比べ、効率の低いことが考えられる。

【0015】請求項3記載の所謂転相乳化法トナーあるいは請求項5記載の重合法トナーなどに於いては、後述のように、一般的に製造過程に於いて乳化剤や分散剤を使用し、洗浄してもこれらがトナーに微量残存し、これらの吸湿性に起因する環境安定性の低下は避け難い。

【0016】また請求項4記載のような、乳化剤や分散剤を使用しない転相乳化法トナーにおいては、後述のように、粒子表面に極性基が多数存在することとなり、それが親水性を有することからやはり環境安定性の低下は避け難い。全く同一の結着用樹脂と着色剤を使用して、粉碎法で作ったトナーと乳化剤や分散剤を使用しない転相乳化法で作ったトナーの環境安定性を比較すると、後者の方がかなり劣ることを本発明者らは既に確認済みである。

【0017】以上のようなことから、本発明が対象としている、例えば湿式法によって作られる、着色剤が結着用樹脂に内包された球形トナーの帯電挙動は、従来から広く実用に供せられている着色剤等が表面に露出している粉碎法による不定形トナーとかなり異なり、特に帯電の立ち上がり性が不十分で、また用途によっては環境安定性も不十分であり、着色剤が結着用樹脂に内包された

球形着色樹脂粒子を電子写真用トナーとして幅広く使用してゆくためには解決しなければならない問題であった。

【0018】本発明では、原体粒子（以下「外添前のトナー用粒子」の意）表面に導電性微粒子およびシリカ微粒子を外添することにより帯電の立ち上がり性（飽和帯電量に到達する速度および帯電の均一性）を大きく改善し、またそれら導電性微粒子およびシリカ微粒子として疎水性処理を施したものを使用することにより環境安定性をも改善し、前述のような着色剤が結着用樹脂に内包された球形トナーの帯電性の問題点の解決を図り、複写機やプリンター等に於いて高品質な画像が得られた。

【0019】本発明でいう導電性微粒子とは、導電性を有する微粒子であればよく特に限定はないが、例えば酸化スズ・アンチモンで表面処理された酸化チタン微粒子、アンチモンでドーブされた酸化第二スズ微粒子、あるいは酸化第二スズ微粒子などで、一次粒子径の平均が1 μ m程度以下、中でも5～500nmのものが好適である。導電性カーボンブラックの外添でも似たような効果は見られるが、容易に剥離してしまうために実用的ではなく、それ以外の無機の微粒子が好適である。

【0020】市販の酸化スズ・アンチモン処理された導電性酸化チタン微粒子としては、例えばEC-300（チタン工業株式会社）、ET-300、HJ-1、HI-2（以上、石原産業株式会社）、W-P（三菱マテリアル株式会社）などが挙げられる。

【0021】市販のアンチモンドーブの導電性酸化スズとしては、例えばT-1（三菱マテリアル株式会社）やSN-100P（石原産業株式会社）などが、また市販の酸化第二スズとしては、SH-S（日本化学産業株式会社）などが挙げられる。

【0022】本発明では、導電性微粒子が使用されるが、なかでも疎水性を有するものがより好適に用いられる。ここで「疎水性」は、メタノール疎水化度（水面に浮いている粉体を完全に濡らすのに必要なメタノールの容積%）で評価することができ、その値が20%程度以上の導電性微粒子が用いられる。この様なものは、例えば前述のような酸化スズ・アンチモンで表面処理された酸化チタン微粒子、アンチモンでドーブされた酸化第二スズ微粒子、あるいは酸化第二スズ微粒子などの導電性微粒子を攪拌しながら疎水化処理剤液を添加し、均一に混合してから加熱処理して解砕するか、あるいは該導電性微粒子を疎水化処理剤および有機溶媒／水と混合し均一な分散状態にしてから、有機溶剤を蒸留等の方法で除去し、加熱し解砕することなどの方法により疎水化処理することにより得ることが出来、これらが好適である。

【0023】このような疎水化処理剤としては、それ自身が、あるいはその反応物や加水分解物等が疎水性を発現するものであればよく、特に限定はないが、例えば各種の有機ケイ素化合物や、チタネート系カップリング

剤、アルミニウム系カップリング剤、フッ素系有機化合物、フルオロ（メタ）アクリレート（共）重合体の様なフッ素樹脂などが好適である。

【0024】このような有機ケイ素化合物としては、各種シリコンオイルおよびオルガノクロルシラン（トリクロルメチルシラン、ジクロルジメチルシラン、クロルトリメチルシラン、トリクロルエチルシラン、ジクロルジエチルシラン、クロルトリエチルシラン、クロルトリフェニルシラン等）、オルガノシラザン（トリエチルシラザン、トリフェニルシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン等）やオルガノアルコキシシラン（ジメトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン等）などのシランカップリング剤が挙げられる。

【0025】またチタネート系カップリング剤としては、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネートやイソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネートなど、アルミニウム系カップリング剤としてはアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。

【0026】含フッ素系有機化合物や樹脂としては、分子構造中に少なくとも $-CF_3$ 基を有する有機化合物（ポリマーを含む）で、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂やパーフルオロアルキル基含有のアルコキシシラン、アルキルシランあるいはクロロシラン化合物などが好適である。具体的な例としては、例えば次の様なものがある。

【0027】ディックガードNH-15

（大日本インキ化学工業製の C_8F_{17} -基含有アクリレート樹脂のトルエン分散液）

$CF_3-(CH_2)_9-Si(OCH_3)_3$

$CF_3-(CH_2)_2-Si(OCH_3)_3$

$C_8F_{17}-(CH_2)_2-Si(OCH_3)_3$

$C_8F_{17}-(CH_2)_2-Si(CH_3)(OCH_3)_2$

$C_8F_{17}-(CH_2)_2-Si(CH_3)_3$

$C_8F_{17}-(CH_2)_2-SiCl_3$

$C_8F_{17}-SO_2NH(CH_2)_3NH_2$

【0028】本発明でいうシリカ微粒子とは、一次粒子径の平均が $5\sim 100\text{nm}$ 程度のシリカであればよく特に限定はないが、疎水性の表面処理を施されたメタノール疎水化度 20% 程度以上のものものがより好適である。疎水化処理は前記導電性微粒子の場合のような一般的に知られた方法で行えばよいが、市販されている疎水性シリカ微粒子の使用が好都合である。

【0029】市販されている本発明に好適な疎水性シリカ微粒子としては、例えばHDKH2000、HDKH1303（以上ワッカーケミカルズイーストアジア株式会社）、SLM 50650（ヘキストインダストリー株式会社）、R972、R976、RX200、RX170、NAX50、RY200（以上日本アエロジル株

式会社）などが挙げられる。

【0030】導電性微粒子とシリカ微粒子は、いずれも、球形着色樹脂粒子に対して $0.05\sim 3$ 重量%添加される。導電性微粒子とシリカ微粒子との重量割合は、特に制限されるものではないが、通常、重量比にして $80/20\sim 20/80$ 、好ましくは $70/30\sim 30/70$ である。

【0031】前述のように、着色剤が結着用樹脂に内包された球形トナーでは帯電の立ち上がり性が不十分であるという欠点があり、本発明者らが鋭意研究した結果、前記のような酸化スズ・アンチモンドープの酸化チタンなどの導電性微粒子とシリカ微粒子を外添することによりそれを完全に克服できることを見いだした。この理由は必ずしも明確ではないが、本発明者は次のような推定をしている。

【0032】着色剤が結着用樹脂に内包された球形トナーでは、その表面の絶縁性が高いために、摩擦により発生した電荷を近傍に存在するトナー粒子へのトランスファー／交換がスピーディーには行われにくい。トナー粒子表面にある程度の導電性を付与すると、帯電量そのものは減少するが、近傍トナー粒子間の電荷の移動・交換のスピードがアップし、結果として飽和帯電量に達する時間が早まると同時に、帯電量分布の均一性が高まるわけである。

【0033】しかしながら、前記酸化チタンや酸化スズなどの導電性微粒子は親水性であるために、これらの外添ではトナーとしての環境安定性は必ずしも十分とは言えない状況であった。前記導電性微粒子の表面に疎水化処理を施すことにより良好な帯電の立ち上がり性に加え、良好な環境安定性も確保することができた。

【0034】本発明で対象としている、着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子（原体粒子）は、どのような製造方法で製造されたものであってもよいが、例えば種々な湿式法で作ることができ、一般的には、次の方法が挙げられる。

【0035】① 着色剤及び非水溶性の結着用樹脂を必須成分とする有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色樹脂粒子を形成後、有機溶媒を除去し、水性媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法。これは転相乳化法と呼ぶ。

【0036】② 着色剤を分散させた重合性モノマーを液媒体中で重合させて球形粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法。これはいわゆる重合法と呼ばれる。

【0037】上記①の転相乳化法は、より具体的には、非水溶性結着用樹脂として、それ自体では水性媒体に安定的に分散しないものを用いると共に、分散剤及び／又は界面活性剤をも併用する方法と、分散安定剤及び／又は乳化剤を実質的に用いず、それ自体が水性媒体に分散しうる非水溶性結着用樹脂を用いる方法がある。

【0038】転相乳化法のうち後者では、結着用樹脂として、中和により自己水分散性となりうる樹脂を中和した、自己水分散性樹脂が好適に用いられる。

【0039】尚、着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子の表面に、帯電制御剤（以下、CCAと略記する。）を固着させた原体粒子においても好適である。

【0040】外添の方法は公知慣用の方法でよく特に限定はなく、先ず導電性微粒子を外添し次いでシリカ微粒子を外添するという二段階に分けて行う方法でも、導電性微粒子とシリカ微粒子を混合してから一度に外添する方法でもよい。

【0041】転相乳化法による、着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子は、着色剤及び非水溶性の結着用樹脂を必須成分とする有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色樹脂粒子を形成後、有機溶媒を除去し、水性媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で作ることができる。

【0042】前記着色剤としては、特に制限はないが、例えば、カーボンブラック、銅フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、ベンジジン系顔料、キナクリドン系顔料等のトナー用材料として公知慣用の各種顔料類や染料類が挙げられる。着色剤の含有量としては、着色剤と結着用樹脂との全重量に対し、3～15重量%とすることが好ましい。

【0043】結着用樹脂の溶解および着色剤等の分散のために用いられる前記有機溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、石油エーテルなどの炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、などが挙げられ、これらの二種以上を混合して用いてもよい。

【0044】前記結着用樹脂としては、上記有機溶媒に可溶であればよく、特に限定はないが、上記した様に、それ自体では水性媒体に分散せず乳化剤または分散安定剤を用いて初めて水性媒体に分散しうる非水溶性樹脂と、それ自体で水性媒体に分散しうる、「自己水分散性」を有する非水溶性樹脂とがある。

【0045】この様なトナー用の非水溶性樹脂としては、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂あるいはエポキシ系樹脂などが好適である。スチレン系樹脂、アクリル系樹脂は、例えば後述する様なラジカル重合性単量体の1種以上を（共）重合したものが挙

げられる。

【0046】前記樹脂としては、充分な機械的強度を発現するに必要なレベルの分子量、通常重量平均分子量として3000～300000、アクリル系樹脂の場合には、10000～300000を有するもので、かつ、DSC（示差走査熱量計）測定において、ガラス転移温度（ T_g ）が50～100℃であるものが好適である。

【0047】前記結着用樹脂の内で、自己水分散性樹脂とは、中和によりアニオン型あるいはカチオン型の親水性基となりうる官能基を含有した樹脂で、それら親水性となりうる官能基の一部または全部が塩基あるいは酸で中和された、水性媒体の作用下で、乳化剤または分散安定剤を用いることなく安定した水分散体を形成できる樹脂をいう。

【0048】中和により親水性基となりうる官能基としては、アニオン型樹脂の場合には、例えば、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基などのいわゆる酸性基が挙げられ、一方、カチオン型樹脂の場合には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのいわゆる塩基性基が挙げられる。これら官能基を含有する樹脂としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。

【0049】中和により親水性基となりうる、カルボキシ基含有アニオン型樹脂を例にとると、当該樹脂の、中和によりアニオン性の親水性基となりうるカルボキシル基の含有量は、特に制限されるものではないが、酸価（樹脂1gを中和するのに必要なKOHのmg数）5程度以上が、上記転相乳化法による粒子形成が容易であるので好ましい。スチレン系樹脂、アクリル系樹脂およびスチレンアクリル系樹脂においては、特に好ましくは酸価40～150である。

【0050】これらに用いられる塩基性の中和剤としては、特に限定はないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリや、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンなどの有機塩基が挙げられる。

【0051】また、酸性の中和剤としては、特に限定はなく、例えば、塩酸、硫酸、磷酸などの無機酸や、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸が挙げられる。

【0052】結着用樹脂である非水溶性樹脂として、前記した様なそれ自体で水に分散しない、即ち自己水分散性を有しない非水溶性樹脂を用いる場合には、樹脂溶液及び／又はそれと混合する水性媒体（水性媒体とは、水または水を主成分とした液媒体をいう）に、乳化剤及び／又は分散安定剤を添加することが必要である。

【0053】その分散安定剤としては、水溶性高分子化合物が好ましく、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボ

キシメチルセルロースなどが挙げられる。また乳化剤としては、例えばポリオキエチレンアルキルフェノールエーテル等のノニオン系、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン系、或いはカチオン系の各種界面活性剤が挙げられる。勿論、乳化剤の2種以上を併用してもよいし、分散安定剤の2種以上を併用してもよいし、乳化剤と分散安定剤とを併用してもよいが、分散安定剤を主体にして乳化剤を併用するのが一般的である。

【0054】更に、前述した中和することにより自己水分散性となりうる樹脂を使用する場合であっても、必要に応じて、乳化剤及び／又は分散安定剤を使用してもよい。

【0055】この場合、乳化剤や分散安定剤を用いる場合には、その水性媒体中における濃度は、0.5～3重量%程度となる様にするのが適当である。

【0056】本発明が対象とする、着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子には、必要に応じて、クロム系含金属錯塩染料、ニグロシン等の帯電制御剤や、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックスなどのワックス類（離型剤）、さらにシリコンオイル等の添加剤を、結着用樹脂に対し0.1～10重量%程度内包させてもよい。

【0057】これらの添加剤や前記着色剤の添加については、結着用樹脂の有機溶媒溶液にこれらを添加後、ボールミルや連続式ビーズミルのような一般的な混合・分散機を用いて十分に粉砕・混合させるなどの方法でよい。

【0058】この様にして乳化により得られた着色樹脂粒子の分散液は、蒸留等の手段により先ず有機溶媒を除去してから、水性分散液を濾過等の手段で濾別して、粒子を乾燥することにより、原体粒子を得る。乳化剤や分散安定剤を用いて得た着色樹脂微粒子は、より充分に洗浄して用いることが好ましい。

【0059】勿論、結着用樹脂として、中和によりアニオン性の親水性基となる、酸性基を有する非水溶性樹脂を塩基性の中和剤で中和して得た自己水分散性樹脂を用いて樹脂微粒子を本発明で得る場合においては、有機溶剤を予め除去した後、前記酸性の中和剤で、微粒子表面の、塩基性化合物でもって中和されて得られた親水性基をもとの官能基に戻す逆中和処理を行い、微粒子そのものの親水性をより低下させてから、水を除去して濾別乾燥するという方法を採用することが好ましい。この操作により、球形着色樹脂粒子の表面の中和塩となった官能基は、もとの中和により自己水分散性を有するアニオン性基又は同カチオン性基となり、より疎水性なものとなる。

【0060】前記乾燥は、公知慣用の方法がいずれも採用できるが、例えばトナー粒子が熱融着や凝集しない温度で、常圧下又は減圧下で乾燥してもよいし、凍結乾燥するという方法も挙げられる。また、スプレードライヤ

一等を用いて、水性媒体からのトナー粒子の分離と乾燥とを同時に行うという方法もある。当然、着色樹脂粒子の乾燥条件は、それら微粒子が融着したり凝集したりしない温度で行うことが好ましい。

【0061】着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子は、転相乳化法とは別に、上記②の方法でも得られる。

【0062】具体的には、例えば分散安定剤や乳化剤の存在下に、着色剤と、結着剤樹脂を形成しうる反応性モノマーとを液媒体中に懸濁もしくは乳化分散させ、重合開始剤の存在下、攪拌しながら、ラジカル重合によるポリマー化反応を行って、球形の、結着用樹脂中に着色剤を内包したトナー粒子の水性分散液を得ることができる。

【0063】上記したラジカル重合性単量体としては、具体的には、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオンビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシルアクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルメタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、エチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート、テトラメチレンエーテルグリコールモノアクリレート等のグリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルプロペニルケトン等のビニルケトン類等のアクリルモノマーが挙げられ、これらは、それぞれ単独で、もしくは二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0064】前記した結着剤樹脂を構成する単量体組成は、重合体のガラス転移温度（ T_g ）が50～80℃となる様に調製される。

【0065】必要に応じて、少量の、2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する反応性モノマーをそれに併用しても良い。2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する反応性モノマーとしては、例えばブタジエン、イソプレン等の共役ジエン、ジビニルベンゼン、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0066】尚、こうしたポリマー樹脂を得るのに使用される重合開始剤としては、勿論、通常の油性又は水溶性のものが使用できるが、例えば過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシ

ド、 ϵ -ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などが挙げることができる。

【0067】懸濁重合に際しては、重合に用いる液媒体に不溶かつ単量体可溶の重合開始剤を必須として選択して用い、乳化重合に際しては、水溶性重合開始剤を必須として選択して使用される。重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、全反応性モノマー（総単量体）重量100重量部当たり、0.01～5重量部である。

【0068】重合によって形成される結着用樹脂は、重合条件等により任意に調製することができるが、重量平均分子量として、10,000～500,000となる様にするのが好ましい。

【0069】本トナー粒子における着色剤や帯電制御剤、ワックスなどは、前記転相乳化法トナーの場合と同様で、公知慣用のものを用いることができる。

【0070】懸濁重合時に使用できる、前記分散安定剤としては、一般的には、水溶性高分子化合物が用いられ、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースガム、ラムザンガム等が挙げられる。

【0071】さらには水不溶性で粒径が0.01～5 μ mの無機微粉末も、懸濁分散安定剤として使用でき、例えばリン酸三カルシウム、タルク、ベントナイト、カオリン、酸化チタン、アルミナ、亜鉛華、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性ケイ酸マグネシウム、水酸化チタン、水酸化第二鉄、硫酸バリウム、シリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0072】これらは分散安定剤は、単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常0.1～10重量部である。

【0073】乳化重合に使用できる前記乳化剤としては、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルオキサジスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等の非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。これらは単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常0.01～5重量部である。

【0074】懸濁重合に当たって、分散安定剤に乳化剤を一部併用してもよいし、乳化重合に当たって、乳化剤に分散安定剤を一部併用してもよい。また、上記分散安定剤や乳化剤に代えて、自己乳化性エポキシ樹脂や自己乳化性ポリウレタン樹脂を用いることもできる。

【0075】重合性単量体、着色剤、分散安定剤及び前記単量体不溶の液媒体、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤を同時に加えて、攪拌して単量体液滴を重合してもよいが、重合性単量体及び着色剤を、例えばボールミルやコロイドミル等で、予め十分に混合して、次いでそれを重合開始剤、分散安定剤を含む前記液媒体に加えて、例えばホモジナイザー、ローターステーター式ミキサー、スタティックミキサー等により攪拌を行い、重合性単量体を必須とする単量体液滴を液媒体中に懸濁させ、攪拌を続けながら、所定の粒子径のトナー粒子が形成されるまで重合を行うことが好ましい。

【0076】このような重合を行うに当たって使用できる液媒体としては、蒸留水、イオン交換水等の水の外、例えばトルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカルピトールの如き、各種のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル類；またはブチルセロソルブアセテートの如き、各種のエーテルエステル類などが挙げられる。

【0077】尚、いずれの重合方法においても、コアシェル重合処方、パワーフィード重合処方、グラフト重合処方を採用することにより、粒子の化学構造・層構造等に変化をつけることもできる。上記各発明の各懸濁重合方法及び乳化重合法における、反応条件は、特に制限されるものではなく、いずれの方法においても、通常室温～80℃で、15分～24時間である。

【0078】この様にして得られた球形着色樹脂粒子の分散液は、液媒体を除去し、乾燥することにより、容易に球形着色樹脂粒子の粉体を得ることができる。尚、前記分散液中の分散安定剤や乳化剤を除去するために、洗浄を繰り返して行うことが好ましい。液媒体除去・乾燥工程を実施するに当たっては、球形着色樹脂粒子を濾別後、該粒子が融着しない温度で熱風乾燥したり、凍結乾燥を行うこともできるし、スプレードライヤー等で液媒体除去と乾燥を同時に行う様にしてもよい。

【0079】尚、着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子の表面に帯電制御剤（CCA）が固着されたものは、例えば次のようにして得られる。

【0080】まず、中和により自己水分散性となりうる樹脂の有機溶剤溶液に帯電制御剤（CCA）を加えて分散し、中和剤を加えてから、攪拌しながら水を加えて転相乳化を行い、「粒子径がサブミクロンである帯電制御剤を内包する自己水分散性樹脂粒子」を形成する。減圧蒸留で有機溶媒を除去してから、帯電制御剤を内包する自己水分散性樹脂粒子の水分散液を得る。

【0081】次いで、転相乳化法あるいは重合法で形成された、着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂

粒子の水分散液に、該球形着色樹脂粒子の重量に対し添加 CCA 重量が、例えば 0.01~2 重量%程度になるように、前記帯電制御剤を内包する自己水分散性樹脂粒子の水分散液を計量し、添加し均一に混合する。攪拌しながら前記中和剤と逆極性の中和剤を添加し、着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子の表面に、帯電制御剤が内包された自己水分散性樹脂粒子を析出させる。これから液媒体を除去し、乾燥させることにより、帯電制御剤が表面にほぼ均一に固着された球形着色樹脂粒子の粉体が得られる。

【0082】CCA を表面に固着することにより、球形着色樹脂粒子はそのような処理を施さないものに比べ帯電量を高くすることができるので、必要に応じてこのような CCA 処理を行うことが実用上効果的である。

【0083】また、トナー原体粒子形成のための転相乳化時に CCA を含ませる様にして得た、CCA が粒子内に微分散した原体粒子を用いるのに比べれば、CCA が粒子表面に局在化している結果、より少量で良好な帯電性能が得られるという長所もある。

【0084】この様にして得た本発明の電子写真用トナーは、そのまま非磁性一成分現像剤として、着色剤として磁性粉を用いたトナーは、磁性一成分現像剤として用いることができる。また、このトナーは公知慣用のキャリアと組み合わせ、二成分型現像剤として用いることができる。

【0085】ここでキャリアとしては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばフェライト、マグネタイト、鉄粉等が挙げられる。勿論、樹脂被覆されたものも本発明では使用できる。樹脂被覆キャリアとしては、例えばアクリル樹脂被覆キャリア、シリコーン樹脂被覆キャリア、フッ素樹脂被覆キャリアなどがある。

【0086】トナーとキャリアとの重量割合は、特に制

アクリル酸	77	部
スチレン	600	部
アクリル酸-2-エチルヘキシル	143	部
メタクリル酸メチル	180	部
「パーブチル O」〔日本油脂(株)製〕	8	部
メチルエチルケトン	20	部

【0091】上記した混合物の滴下終了の4時間後に、「パーブチル O」の2部を、反応液に加え、さらに、そののち4時間おきに、「パーブチル O」の2部を加え、24時間のあいだ80℃に保持して反応を続行させた。反応終了後、樹脂固形分が50%となるようにメチルエチルケトンで希釈し、重量平均分子量が52,000なる共重合体の溶液を得た。これは、酸価60、ガラス転移温度70℃の中和によりアニオン型自己水分散性となりうる樹脂のメチルエチルケトン溶液である。

【0092】参考例 2

イソプロピルトリイソステアロイルチタネートの5部をトルエンの250部に溶解する。これに導電性酸化チタ

限されるものではないが、通常キャリア100重量部当たり1~10重量部である。

【0087】

【発明の実施形態】着色剤及び非水溶性の結着用樹脂を必須成分とする有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色樹脂粒子を形成後、有機溶媒を除去し、水性媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で作られた着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子(1)、着色剤を分散させた重合性モノマーを液媒体中で重合させて球形粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で作られた着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子(2)、前記着色剤が結着用樹脂に内包された球形着色樹脂粒子(1)あるいは(2)の表面に、帯電制御剤(CCA)が該球形着色樹脂粒子に対し0.01~2重量%固着された球形着色樹脂粒子(3)、上記球形着色樹脂粒子(1)、(2)あるいは(3)に、導電性微粒子およびシリカ微粒子、特に好ましくは、一次粒子の平均径が5nm~500nmの疎水性の導電性微粒子およびシリカ微粒子を、該球形着色樹脂粒子に対しそれぞれ0.05~3重量%外添することによって得られる電子写真用トナー。

【0088】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により、具体的に説明をする。部および%は、特に断りの無い限りは、すべて重量基準である。

【0089】参考例 1

メチルエチルケトンの650部を反応器に入れ、加熱して80℃にしてから、以下に示されるような割合の混合物を、約2時間に亘って滴下した。その間、反応は窒素気流下で行った。

【0090】

77	部
600	部
143	部
180	部
8	部
20	部

ンEC-300(チタン工業製)50部を加え、攪拌して十分に分散後、トルエン溶剤を蒸留除去し、約100℃で加熱処理してから解砕し、疎水性の導電性酸化チタン微粒子を調製した。

【0093】実施例 1

参考例1において得られた、不揮発分濃度が50%に調整された樹脂溶液の700部に対して、カーボンブラック〔キャボット社製のエルフテックス-8〕の38.8部を加えて、攪拌混合して分散した。

【0094】次いで、この混合物の100部に対して、トリエチルアミンの1.5部およびイソプロピルアルコールの13部を加え〔ここで、樹脂は自己水分散性樹脂

となった〕、攪拌しながら水の200部を滴下し転相乳化させた。

【0095】次いで、減圧蒸留により有機溶剤を除去し、水性分散液(1)を得た。これに1規定塩酸水溶液を加えてpHを約3とし、濾過、水洗後、ウェットケーキを乾燥して、中和により自己水分散性非水溶性樹脂を結着用樹脂とする球形着色樹脂粒子の粉末を得た。

【0096】この着色樹脂粒子は、コールターカウンタによる測定で、体積平均粒子径が $8.4\mu\text{m}$ で、SEM(走査型電子顕微鏡)で観察するとワデルの実用球形度が約0.98の球形であった。この粒子を樹脂包埋しミクロトームで切削した断面をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察したところ、カーボンブラックは粒子に内包されて均一に分散し、ポイド(空隙)の存在は認められなかった。

【0097】この球形着色樹脂粒子100部に、導電性酸化チタン EC-300(チタン工業製)の0.3部および疎水性シリカ AEROSIL R972(日本アエロジル社製)の0.5部をヘンシェルミキサーを使用して外添しトナーAを調製した。

【0098】実施例 2

参考例1において得られた、不揮発分濃度が50%に調整された樹脂溶液の700部に対して、帯電制御剤ポントロンS-34(オリエント化学社製)の38.8部を加えて、混合し分散した。

【0099】次いで、この混合物の100部に対して、1N-水酸化ナトリウム水溶液の20部を加え〔ここで樹脂は自己水分散性樹脂となった〕、攪拌しながら水の

スチレン

n-ブチルメタアクリレート

メタクリル酸メチル

カーボンブラック

アゾビスイソブチロニトリル

【0105】上記の混合物を攪拌して均一分散させた

後、ポリビニルアルコールを2%溶解した蒸留水に投入し、ホモミキサーで攪拌して重合性単量体組成物の液滴を形成した。これを攪拌翼の付いた反応器に入れ、65℃で8時間攪拌して重合反応を行い、着色剤が内包された球形樹脂粒子の水分散液を調製した。

【0106】この樹脂粒子水性分散液を濾過し、再度水に分散するという洗浄作業を数回繰り返し、水性分散液(3)を得た。水性分散液(3)と、(3)の固形分に対して実施例2で得られた水性分散液(2)の固形分が0.5重量%(樹脂粒子に対する帯電制御剤添加量0.05重量%)になる量の水性分散液(2)を均一に混合し、全体の固形分含有量が20%となるように、蒸留水で調節した。

【0107】この混合体中に、攪拌下、0.1Nの塩酸水溶液を、溶液のpHが2となるまで滴下して、帯電制御剤を含有した中和により自己水分散性となりうる樹脂

200部を滴下し転相乳化させた。

【0100】次いで、減圧蒸留によって有機溶剤を除去し、水性分散液(2)を得た。ここで得られた水分散液中の、帯電制御剤を内包する自己水分散性樹脂粒子の平均粒子径は50nmであった。

【0101】実施例1の水性分散液(1)と、(1)の固形分(球形着色樹脂粒子)に対して水性分散液(2)の固形分が0.5%(トナーに対する帯電制御剤添加量0.05%)になる量の水性分散液(2)とを均一に混合し、全体の固形分含有量が20%となるように、蒸留水で調節した。この混合体中に、攪拌しながら0.1Nの塩酸水溶液を溶液のpHが2となるまで滴下して、帯電制御剤を含有した中和により自己水分散性となりうる樹脂を球形着色樹脂粒子の表面に固着した。

【0102】次いでこの混合物から液媒体を濾過、ウェットケーキの水洗を行い、そのウェットケーキを凍結乾燥することで、体積平均粒子径 $8.4\mu\text{m}$ の表面に帯電制御剤の固着した球形着色樹脂粒子の粉体を得た。これをSEM(走査型電子顕微鏡)で観察すると、表面にCCA/樹脂の微粒子が均一に固着された球形粒子であり、粒子を樹脂包埋しミクロトームで切削した断面をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察したところ、カーボンブラックは粒子に内包されて均一に分散していた。

【0103】この球形着色樹脂粒子の100部に、ヘンシェルミキサーを用いて、参考例2の疎水化処理された導電性酸化チタンの1部、および市販の疎水性シリカR972の0.5部を外添しトナーBを調製した。

【0104】実施例 3

70 部

20 部

10 部

5 部

2 部

を球形着色樹脂粒子表面に固着した。

【0108】次いでこの混合物から液媒体を濾過、ウェットケーキの水洗を行い、そのウェットケーキを凍結乾燥することで、体積平均粒子径 $8.8\mu\text{m}$ の表面に帯電制御剤の固着した球形着色樹脂粒子の粉体を得た。これをSEMで観察すると、表面にCCA/樹脂の微粒子が均一に固着された球形粒子であり、粒子を樹脂包埋しミクロトームで切削した断面をTEMで観察したところ、カーボンブラックは粒子に内包されて均一に分散していた。

【0109】この粒子100部に、ヘンシェルミキサーを用いて、参考例2で調製した疎水性を有する導電性酸化チタンの1部および市販の疎水性シリカR972の0.5部を外添しトナーCを調製した。

【0110】比較例 1

実施例1で得られるカーボンブラックを内包した球形樹脂粒子の100部に、ヘンシェルミキサーを用いて疎水

性シリカ R972 の 0.5 部を外添してトナー D を調製した。

【0111】比較例 2

実施例 1 で得られるカーボンブラックを内包した球形樹脂粒子の 100 部に、ヘンシェルミキサーを用いて、導電性酸化チタン EC-300 の 0.5 部を外添してトナー E を調製した。

【0112】尚、実施例で用いた、トナー粒子原体、疎水性シリカ及び疎水性導電性酸化チタンは、いずれも、上記本発明の好適な範囲内のものであった。

【0113】＜帯電の立ち上がり性の測定＞試作トナー A～E の各 3 部と粒径 $80\mu\text{m}$ のシリコンコートフェアライトキャリアー（パウダーテック社製）97 部をボールミルを用いて混合し、混合時間 1 分と 30 分に於ける帯電量をブローオフ法（東芝ケミカル社製の帯電量測定器を使用）で測定した。

【0114】帯電の均一性については、E-SPART アナライザー（ホソカワミクロン社製）を用いて、前記現像剤の逆帯電比率（個数）を測定した。

【0115】＜環境安定性の測定＞試作トナー A～F の各 3 部と前記シリコンコートフェアライトキャリアー（パウダーテック社製）97 部を、HH（高温・高湿条件、 28°C —85%）および LL（低温・低湿条件、 10°C —15%）に約 12 時間暴露し、それぞれボールミルを用いて 30 分間混合してから帯電量をブローオフ法（東芝ケミカル社製の帯電量測定器を使用）で測定し、（HH での帯電量）／（LL での帯電量）の比率を環境安定性の目安とした。

【0116】＜複写機での画出し試験＞前記の現像剤をリコー社製複写機イマジオ MF530 を用いて画出しを行い、カブリの発生、画像濃度等の画像品質をチェックした。

【0117】＜非磁性一成分プリンターでの画出し試験＞試作トナーを IBM 社製レーザープリンター 4019 を用いて画出しを行い、カブリの発生、画像濃度等の画像品質をチェックした。

【0118】

【表 1】

表 1

	ブローオフ帯電量 ($\mu\text{C/g}$)		逆帯電比率（個数%）		環境安定性 HH/LL
	混合 1 分	混合 30 分	混合 1 分	混合 30 分	
トナー A	-28.7	-29.4	2.5	1.9	0.50
トナー B	-36.8	-37.9	2.3	2.1	0.75
トナー C	-25.2	-26.1	3.8	3.5	0.70
トナー D	-24.3	-34.8	20.3	16.7	0.53
トナー E	-14.1	-20.6	31.2	22.5	0.46

【0119】導電性微粒子とシリカ微粒子の両方を外添したトナー A、B、C はいずれも帯電の立ち上がり性および帯電の均一性が非常に優れ、シリカ微粒子のみを外添したトナー D および導電性微粒子のみを外添したトナー E ではそれらの性能が不十分である。

【0120】環境安定性については、親水性の導電性微粒子を外添剤に使用したトナー A は不十分であり、疎水性の導電性微粒子を外添剤として使用したトナー B、C は大幅に向上した。

【0121】前記複写機による画出しでは、トナー A、B、C はいずれも画像濃度 1.5～1.6 で、カブリは認められず、良好な品質の画像が得られた。一方、トナー D では画像濃度は 1.5 と良好であったが若干カブリが発生し、トナー E では画像濃度 0.9 でカブリが多かった。

【0122】前記プリンターによる画出しでは、トナー A、B、C はいずれも画像濃度 1.5～1.6 で、カブリは認められず、良好な品質の画像が得られた。一方、トナー D では画像濃度は 1.2 と低下しカブリが発生し、トナー E では画像濃度 1.0 とかなり低下しカブリが非常に多かった。

【0123】

【発明の効果】本発明のトナーでは、着色剤が結着用樹脂に内包された球形樹脂粒子の表面に、導電性微粒子およびシリカ微粒子を外添しているので、帯電の立ち上がり速度、帯電の均一性および環境安定性が格段に優れ、二成分現像あるいは一成分現像のいずれの場合においてもカブリのない良好な画像の得られる電子写真用トナーが得られる。